J. GUINCHANT

TITRES ET TRAVAUX

TITRES & FONCTIONS

de

GUINCHANT, Joseph-Albert Alexandre

Né le 4 février 1868, à Grenoble (Isère)

Licencié ès sciences mathématiques 1890.

Licencié ès sciences physiques, 1891.

Agrégé des sciences physiques, 1894.

Docteur ès sciences physiques, 1897.

Professeur au lycée d'Auch, 1er octobre 1896.

Maître de conférences de physique et de minéralogie
à la Faculté de Caen, le 1er décembre 1896.

Chargé d'un cours de physique appliquée
(création de l'Université)
le 1er février 1898.

Professeur adjoint à la Faculté de Caen,
le 1er janvier 1902.

Délégué au Conseil de l'Université de Caen.

Officier d'Académie.

Caen, le 30 décembre 1904.

LISTE CHRONOLOGIQUE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

1. **Conductibilité électrique de quelques éthers β cétoniques.**
   C. R. Acad. Sc, 1895, t. 120, p. 1220.
2. **Préparation et conductibilité de nouveaux éthers cyanométhiniques.**
   C. R. Acad. Sc., 1895, t. 121. p. 71.
3. **Chaleur de combustion de quelques éthers β cétoniques.**
   C. R. Acad. Sc., 1895. t. 121, p. 354.
4. **Chaleur de combustion des dérivés cyanés.**
   C. R. Acad. Sc., 1896, t. 122, p. 943.
5. **Nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques.**
   C. R. Acad. Sc., 1896, t. 122, p. 1209.
6. **Ethers acétylbioyanacétiques.**
   Bull. Soc. chim. de Paris, 1896, t. 15, p. 757.
7. **Préparation et propriétés d'une nouvelle olasse de dérivés des éthers cyanacétiques.**
   Bull. Soc. chim. de Paris, 1896, t. 15, p. 768.
8. **Sur les méthodes physiques qui permettent de reohercher si les acides méthéniques et méthiniques possèdent, à l'état liquide la constitution cétonique ou hydroxylée.**
   Bull. Soc. chim. de Paris, 1896, t. 15, p. 833.
9. **Décomposition du sulfate de meroure par l'eau**
   Bull. Soc. chim. de Paris, 1896, t. 15, p. 552.

10. **Lois de la décomposition des sels par l'eau.**
Bull. Soc. chim. de Paris, 1896, t. 15, p. 555.

11. **Décomposition du sulfate de mercure par l'eau ; loi des modules thermochimiques.**
Bull. Soc. chim. de Paris, 1896, t. 15, p. 1185.

THÈSES DE DOCTORAT PRÉSENTÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

Mars 1897

12. **Étude sur la fonction acide dans les dérivés méthéniques et méthiniques.**

13. **Influence des phénomènes accessoires de l'électrolyse sur la mesure des résistances liquides.**

14. **Cours public sur l'électricité industrielle.**
Résumé autographié. 76 pages. Lithographie Martin, Caen 1900-1901.

15. **Compressibilité des dissolutions.**
C. R. Acad. Sc. 1901, t. 132, p. 469.

16. **Résistivité des sulfures métalliques.**
C. R. Acad. S., 1902, t. 134, p. 1224

17. **Rapport sur le mouvement industriel en Normandie.** (Assises de Caumont.)
132 pages. Imprimerie Valin, Caen 1903.

18. **Combinaisons de l'acide ferrocyanhydrique avec les composés organiques.** (En collaboration avec P. Chrétien.)
C. R. Acad. Sc., 1903, t. 136, p. 1673.

19. **Chaleur de neutralisation de l'acide ferrocyanhydrique ; chaleur de formation de ses combinaisons avec l'éther et l'acétone.** (En collaboration avec P. Chrétien.)
C. R. Acad. Sc, 1903, t. 137, p. 65.

20. **Étude cryoscopique des dissolutions dans le sulfure d'antimoine.** (En collab. avec P. Chrétien.)
C. R. Acad. Sc., 1904, t. 138, p. 1269.

21. **Sur un nouveau trisulfure d'antimoine.** (En collab. avec P. Chrétien.)
C. R. Acad. Sc., 1904, t. 139, p. 288.

22. **Chaleur de formation des trisulfures d'antimoine.** (En collab. avec P. Chrétien.)
C. R. Acad. Sc., 1904, t. 139, p. 51.

23. **Cryoscopie à haute température.**
Note lue au Congrès de l'Assoc. franç. pour l'Avancement des sciences, août 1904 ; à l'impression.

24. **Démonstration élémentaire de la loi des phases.**
Congrès de l'Assoc. franç. pour l'Avancement des sciences, août 1904 ; à l'impression.

25. **Différences de potentiel et f. é. m. au contact.**
Congrès de l'Assoc. franç. pour l'Avancement des sciences, août 1904 ; à l'impression.

26. **Analyses et revues critiques de mémoires étrangers,** parues dans le *Journal de Physique* 1897 à 1905.

RÉSUMÉ DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Décomposition des sels par l'eau

L'étude des lois qui régissent la décomposition des sels par l'eau présente une difficulté spéciale mise en évidence par M. Le Chatelier : on ne connaît pas la nature du sel dissous.

M. Ditte, supposant que le sel dissous est identique au sel basique précipité, est conduit à établir une analogie entre la décomposition des sels par l'eau et la dissociation du carbonate de chaux par la chaleur : la décomposition serait limitée par une concentration déterminée en acide.

M. Le Chatelier remarque que l'on aboutit à une tout autre loi si l'on admet que le sel dissous est le sel neutre initial.

M. Varet suggère l'hypothèse que le sel dissous est un sel acide.

J'ai montré que les méthodes physico-chimiques permettent de résoudre la question. J'ai appliqué deux de ces méthodes (cryoscopie et conductibilité) à l'étude du sulfate mercurique, et j'ai trouvé des résultats concordant avec l'hypothèse de M. Le Chatelier.

Ce travail a été commencé en 1894 au laboratoire de M. Raoult, à la Faculté de Grenoble ; il a été terminé à la Faculté de Nancy en 1896.

Nouveaux dérivés des éthers cyanacétiques

Publications n° 5, 6, 7

Au cours de la préparation des composés organiques nécessaires aux recherches de ma thèse, j'ai rencontré, en variant les méthodes de préparation, une classe nouvelle de composés à caractère faiblement acide : je les ai appelés *éthers acétylbicyanacétiques*. J'ai étudié

l'acétylbicyanacétate de méthyle et l'acétylbicyanacétate d'éthyle. La formation des ces corps est intéressante, parce qu'elle rend probable l'existence d'une forme hydroxylée de l'éther acétylcyanacétique.

Cette étude, faite au laboratoire de M. Haller, à la Faculté des Sciences de Nancy, constitue mon seul travail de chimie pure.

THÈSES

I. — Thèse de physico-chimie

Etude sur la fonction acide dans les dérivés méthéniques et méthiniques

L'introduction d'un radical négatif tel que CO^2R, COR, CAz dans une molécule organique augmente son caractère acide. Les composés qui renferment un groupement méthène (CH^2) ou un groupement méthine (CH) entre plusieurs radicaux négatifs deviennent de véritables acides, quelques-uns plus énergiques que les acides minéraux les plus forts. (Haller, Guntz.)

Ces acides méthéniques et méthiniques présentaient un intérêt spécial au point de vue physico-chimique.

1° La molécule n'avait-elle pas subi une modification isomérique transformant le groupement cétone $-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-\underset{H}{\underset{|}{C}}=$ en groupement énol $-\underset{OH}{\underset{|}{C}}=C=$? L'acidité serait due, non plus à une fonction nouvelle CH entre radicaux négatif, mais à la fonction hydroxylée COH, que l'on trouve dans d'autres acides organiques.

2° Ces nouveaux acides obéissent-ils aux lois physico-chimiques qui régissent la fonction acide CO^2H des acides organiques ordinaires ?

En particulier, la variation de la conductibilité électrique avec la dilution a montré que la dissociation en ions des acides organiques

obéit à la loi des masses actives (loi de dilution d'Ostwald). Cette loi ne se vérifie pas pour les acides minéraux, acides très forts, dont le degré de dissociation est beaucoup plus élevé que celui des acides organiques. Les acides méthéniques, qui sont à la fois des acides organiques et des acides forts, constituent un matériel d'étude très intéressant pour rechercher l'influence du degré de dissociation sur la loi de dilution.

Pour suivre les propriétés physiques dans une série de composés de même constitution, j'ai préparé quelques acides méthiniques nouveaux, homologues des premiers termes obtenus par M. Haller.

J'ai appliqué à l'étude des acides méthéniques et méthiniques deux méthodes physiques qui permettaient de caractériser la présence d'un groupe cétone ou d'un groupe énol :

1° La cryoscopie dans la benzine ;

2° La chaleur de formation, déduite de la mesure des chaleurs de combustion dans la bombe calorimétrique.

Ces deux méthodes conduisent à donner aux composés méthéniques et méthiniques la constitution cétonique et les distinguent nettement des acides carboxylés.

Au contraire, les propriétés physiques qui caractérisent la fonction acide sont exactement les mêmes pour les acides méthéniques et méthiniques que pour les acides carboxylés.

Les sels de soude en solution aqueuse se comportent exactement comme les sels monobasiques ordinaires :

1° Au point de vue des abaissements cryoscopiques ;

2° Au point de vue de la conductibilité électrique.

Enfin, j'ai étudié l'affinité de la fonction acide dans un grand nombre de composés méthéniques et méthiniques :

1° Par la thermochimie, en mesurant les chaleurs de formation des sels de soude et de cuivre ;

2° Par la conductibilité électrique ; j'ai montré que le coefficient d'affinité d'Ostwald est constant, comme pour les acides ordinaires, seulement quand le degré de dissociation n'est pas trop élevé.

Pour expliquer les analogies et les différences que présentent les acides ordinaires et les acides étudiés, j'ai émis l'hypothèse que, dans

ces derniers composés, l'hydrogène acide n'était pas invariablement lié à un atome de carbone, mais appartenait par des liaisons partielles à un groupe plus complexe.

II. — Thèse de physique

Influence des phénomènes accessoires de l'électrolyse sur la mesure des résistances liquides

Le passage du courant à travers un électrolyte dissous produit un grand nombre de phénomènes accessoires qui changent la nature du système électrode — liquide — électrode.

J'ai discuté les méthodes employées pour se mettre à l'abri de ces actions perturbatrices, soit avec les courants continus, soit avec les courants alternatifs. La méthode des courants alternatifs permet de rendre très faible, mais non d'annuler la polarisation.

La méthode des courants continus, employée suivant le dispositif de M. Bouty, supprime complètement l'influence de la polarisation. L'emploi de prises de potentiel (électrodes parasites) indépendantes des électrodes, supprime-t-il complètement l'influence des variations de l'électrolyte au voisinage des électrodes? Ces variations sont dues à deux causes :

1° La décomposition chimique du sel dissous au *contact immédiat* des électrodes ;

2° Le transport du sel dissous vers l'une des électrodes, produisant une variation de concentration *au voisinage* des 2 électrodes. (Phénomène de Hittorf.)

Des expériences alors récentes de Kohlrausch et Heydweiler, de Warburg, avaient mis en évidence la variation de résistance extraordinairement rapide le long d'une colonne d'électrolyte dilué, soumise à une différence de potentiel de 20 à 100 volts.

J'ai recherché si des variations de même nature se manifestaient à un degré quelconque dans les conditions ordinaires où l'on applique la méthode de M. Bouty. J'ai étudié des solutions d'acides,

de sels et de bases à des concentrations assez élevées (1 mol. par litre), où ces perturbations devaient prendre une plus grande importance. J'ai constaté que la résistance de la colonne liquide est indépendante du temps pendant lequel passe le courant, en sorte que la méthode est à l'abri de cette cause d'erreur.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Bichat, à la Faculté des Sciences de Nancy.

TRAVAUX POSTÉRIEURS A 1897

Faits à la Faculté des Sciences de Caen

En 1898, 1899 et 1900, j'eus à préparer des enseignements de physique générale, de minéralogie et de physique appliquée.

Étant seul chargé des travaux pratiques de minéralogie, et surtout de physique appliquée, je dus consacrer la plus grande partie de mon temps à préparer les manipulations. Je fus obligé de construire au laboratoire et d'expérimenter la plupart des appareils qui devaient servir à ces manipulations : *freins de puissance, oscillographe, transformateurs, fréquencemètre, magnétomètre, résistances, etc., etc.*

Compressibilité des dissolutions

Publication n° 15

J'avais entrepris, en 1900-1901, l'étude de la compressibilité des dissolutions. Les dissolutions aqueuses d'électrolytes ont été seules étudiées jusqu'ici, et n'ont conduit à aucune loi simple ou générale. De même qu'en cryoscopie, en tonométrie, en densimétrie, les électrolytes doivent donner lieu à des phénomènes complexes : je cherchai à découvrir une loi simple en étudiant les solutions non électrolytes. J'ai montré que la différence entre le volume de la dissolution et le volume du dissolvant est indépendante de la pression ; le rapport des compressibilités de la dissolution et du dissolvant s'exprime alors par une fonction très simple de la concentration et de la densité.

Cette loi doit être appliquée aux électrolytes en tenant compte de la dissociation électrolytique ; elle doit surtout être étendue aux

pressions élevées, quand je disposerai des ressources matérielles indispensables.

Sur l'acide ferrocyanhydrique et ses combinaisons organiques

Publications nos 18 et 19

Au cours de recherches sur les ferrocyanures, M. Chrétien remarqua la discordance des résultats obtenus par différents auteurs pour la combinaison que forme l'acide ferrocyanhydrique avec l'éther. Je pensai que l'étude physico-chimique de ce composé devait donner l'explication des divergences observées.

Nous avons trouvé que l'acide ferrocyanhydrique forme avec l'éther une combinaison définie renfermant 1 mol. d'acide et 2 mol d'éther. Cette combinaison, qui n'a pas de tension de dissociation dans le vide sec, absorbe la vapeur d'éther en donnant une dissolution solide dont la composition varie, comme pour toute dissolution, avec la température et avec la tension de l'éther formant atmosphère ; ainsi, se trouvaient expliquées les différences de composition obtenues par les auteurs précédents dans des conditions mal définies.

Dans cette étude, nous avons rencontré un cas très intéressant d'action catalylitique : la combinaison ne se forme et ne se détruit qu'en présence de traces de vapeur d'eau.

Nous avons étudié aussi des combinaisons de l'acide ferrocyanhydrique avec l'acéton · et l'alcool allylique; nous avons signalé les combinaisons avec l'oxyde d'éthylène et l'épichlorhydrine.

Enfin, nous avons déterminé la chaleur de formation des combinaisons avec l'éther et l'acétone : les nombres obtenus nous ont fourni l'explication des phénomènes précédemment observés.

Étude des électrolytes solides

Publications nos 16 et 20

Un grand nombre de composés minéraux sont, à froid ou à chaud, notablement conducteurs de l'électricité. La plupart pré-

sentent, avec les électrolytes dissous, un grand nombre de propriétés communes :

1° Augmentation de la conductibilité avec la température ;

2° Production d'une force contre-électromotrice après le passage du courant ;

3° Séparation des constituants ;

4° Formation de chaînes galvaniques métal A — électrolyte solide — métal B, possédant une f. é. m.

Une étude préliminaire m'a montré que ces propriétés ne se rencontrent généralement pas *simultanément* chez le même composé, et doivent être le plus souvent attribuées à une autre cause.

L'augmentation de conductibilité à une dissociation chimique mettant le métal en liberté.

La force contre-électromotrice a la valeur élevée de la force thermo-électrique du couple électrolyte solide — métal. L'effet Peltier considérable produit à l'une des soudures un échauffement qui peut dépasser 100° ; il en résulte une force thermo-électrique du même ordre que la force contre-électromotrice observée.

La séparation des constituants a lieu, non aux électrodes, mais aux points de plus grande résistance où l'effet Joule produit une très grande élevation de température ; la décomposition peut provenir d'une dissociation chimique.

Enfin, la f. é. m. des chaînes platine — électrolyte solide — zinc est toujours *nulle* dans une atmosphère *sèche*.

Quelques-uns de ces résultats ont été signalés dans la publication 16, et doivent faire l'objet de longues recherches ultérieures.

Quel est alors le mode de conductibilité des électrolytes solides ? Doit-on y admettre l'existence d'ions libres comme dans les dissolutions, d'électrons libres comme dans les métaux ? Les propriétés des électrolytes solides ne conduisent-elles pas à une explication nouvelle de la conductibilité, applicable à la fois aux dissolutions et aux métaux ? Telles sont les questions que je me suis proposé de résoudre.

Je me suis attaché tout d'abord à faire l'étude complète de l'un de ces électrolytes solides : j'ai choisi le trisulfure d'antimoine, dont les propriétés électriques (conductibilité, électrolyse, polarisation,

effet Peltier) peuvent être mesurées aussi facilement à l'état fondu qu'à l'état solide.

La mesure des conductibilités et des propriétés électrolytiques m'a montré des anomalies singulières : par exemple, le poids du métal déposé par la même quantité d'électricité diminue à mesure que la température s'élève, et s'annule vers 1000°. (Résultat non encore publié.) Cette contradiction aux lois de Faraday ne pouvait s'expliquer que par la formation d'un composé conducteur et non électrolysable. J'étais conduit à rechercher par d'autres méthodes l'existence et la nature de ce composé.

J'ai demandé à un chimiste, M. Chrétien, de vouloir bien collaborer à ces recherches. Nous avons reconnu que le trisulfure d'antimoine se dissocie même en dessous de sa température de fusion et s'enrichit en antimoine. Pour déterminer la nature du composé formé, nous avons fait une étude cryoscopique complète du trisulfure d'antimoine ; nous avons montré que l'antimoine se dissout dans son sulfure à l'état monoatomique, sans se combiner.

Nous avons déterminé la constante cryoscopique théorique en mesurant la chaleur latente de fusion du sulfure d'antimoine.

Comme mesures préliminaires, nous avons mesuré les chaleurs spécifiques du nickel et du verre entre 20° et 600°.

Nous avons ensuite déterminé, à différentes températures, les concentrations de dissolutions saturées d'antimoine dans son sulfure.

Etats allotropiques du trisulfure d'antimoine

Publications n° 21, 22

Dans des essais préliminaires en vue d'obtenir le trisulfure d'antimoine pur par distillation, j'avais observé la formation d'un composé rouge en refroidissant brusquement la vapeur. Ce composé pouvait présenter quelque intérêt dans la question des électrolytes solides ; car, en refroidissant brusquement le sulfure fondu, on obtient, dit-on (Wiedemann, *Lehrbuch der Elektricitat*), une modification conductrice.

J'ai fait l'étude de ce corps en collaboration avec M. Chrétien ; nous avons montré que c'est une modification nouvelle du trisulfure d'antimoine, qui diffère des modifications connues 1° par son point de transformation, 2° par sa densité, 3° par sa chaleur de formation.

L'étude calorimétrique des diverses variétés de trisulfure d'antimoine nous a amenés à trouver que le sulfure noir n'a pas la même chaleur de formation que le sulfure rouge précipité du trichlorure et lavé. Ce fait n'est pas en contradiction avec l'égalité entre les chaleurs de formation du sulfure noir et du sulfure précipité de la solution dans le monosulfure de sodium (Berthelot). Le sulfure d'antimoine précipité est en effet un colloïde, et, comme tel, peut se présenter sous de nombreuses modifications. Des expériences en cours nous ont montré qu'il y a généralement dégagement de chaleur pendant la précipitation d'un hydrosol : ce fait est important pour la connaissance des colloïdes.

Cryoscopie à haute température

Publication n° 23

J'ai montré l'importance des études crycospiques à haute température entreprises pour la première fois par M. Chrétien et moi à l'occasion du sulfure d'antimoine. J'ai discuté la précision qui peut être atteinte dans ces mesures, et montré que les erreurs relatives sont inférieures à celles que l'on accepte dans la cryoscopie ordinaire. J'ai étudié enfin les solutions dans l'aluminium fondu et vérifié, comme pour le trisulfure d'antimoine, l'extension des lois de Raoult et de van't Hoff aux températures élevées. La cryoscopie à haute température constitue un champ nouveau de recherches expérimentales et théoriques.

Démonstration élémentaire de la loi des phases

Publication n 24

J'ai publié une démonstration élémentaire de la loi des phases, telle que je la donne à l'enseignement du P. C. N. depuis plusieurs années. En mettant sous une forme concrète, en énonçant en lan-

gage ordinaire les hypothèses mathématiques de Gibbs, je suis arrivé à une démonstration rigoureuse de cette loi, qui sert aujourd'hui de base à l'étude des transformations physiques et chimiques.

Différences de potentiel et forces électromotrices au contact

Publication n° 25

Les diff. de pot. et f. é. m. au contact peuvent être mesurées par plusieurs méthodes : électromètre capillaire, électrodes à gouttes, effet Peltier, méthode Volta-Pellat, méthode de Nernst. Ces méthodes conduisent, non seulement à des nombres différents, mais à des résultats théoriquement incompatibles. Quelques physiciens ont tourné la difficulté en donnant des noms différents aux grandeurs mesurées par chacune de ces méthodes: ce n'est pas là résoudre la question, car la même grandeur intervient dans toutes ces méthodes; elle est seulement accompagnée et quelquefois cachée par d'autres grandeurs parasites. Une discussion serrée des hypothèses multiples faites dans chacune de ces méthodes peut seule montrer où s'introduisent des grandeurs étrangères et quelle est leur importance.

J'ai discuté les méthodes de Nernst, de l'électromètre capillaire et de l'électrode à gouttes. J'ai cherché dans quelles conditions expérimentales les résultats obtenus par ces trois méthodes peuvent être concordants, en éliminant autant que possible les phénomènes accessoires. J'ai montré enfin que les mesures faites par les expérimentateurs qui se sont placés dans ces conditions favorables aboutissent aux conclusions théoriques suivantes :

La diff. de pot. entre deux conducteurs métalliques est nulle ou négligeable ;

La diff. de pot. entre deux électrolytes est faible ;

La diff. de pot. entre un électrolyte et un métal est de l'ordre du volt.

J'ai signalé quelques expériences de contrôle que je me propose de réaliser ultérieurement.

CAEN. — IMPRIMERIE CH. VALIN, RUE ÉCUYÈRE, 13